

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5 - 1 9 5 7 5 7	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-195757
(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 8 月 3 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) August 3 days
(54) 【発明の名称】 天然ガスのコージェネレーションシステム	(54) [Title of Invention] CO- ジェネ REESI よん SYST EM OF NATURAL GAS
(51) 【国際特許分類第 5 版】	(51) [International Patent Classification 5th Edition]
F01N 3/08            B 7910-3G	F01N 3/08        B 7910-3G
3/28    301 D 9150-3G	3/28    301 D 9150-3G
F02C 3/22            7910-3G	F02C 3/22        7910-3G
6/18        Z 7910-3G	6/18        Z 7910-3G
F02G 5/02            C 9038-3G	F02G 5/02        C 9038-3G
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 7	[Number of Claims] 7
【全頁数】 9	[Number of Pages in Document] 9
(21) 【出願番号】 特願平 4 - 2 5 3 8 0 5	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4-253805
(22) 【出願日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 8 月 2 7 日	(22) [Application Date] 1992 (1992) August 27 day
(31) 【優先権主張番号】 特願平 3 - 2 4 2 5 0 1	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 3-242501
(32) 【優先日】 平 3 ( 1 9 9 1 ) 8 月 2 7 日	(32) [Priority Date] Hei 3 (1991) August 27 day
(33) 【優先権主張国】 日本 ( J P )	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 2 8 4	[Applicant Code] 000000284
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社	[Name] OSAKA GAS CO. LTD. (DB 69-057-3274)
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 田畑 健	[Name] Tabata health
【住所又は居所】 大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号	[Address] Inside of Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-

大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 岡田 治

【住所又は居所】 大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 額田 三佳子

【住所又は居所】 大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 青▲柳▼ 祐介

【住所又は居所】 大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 藤田 弘樹

【住所又は居所】 大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 天然ガスを燃料とし、燃焼排ガス中の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 濃度を低減したコージェネレーションシステムを提供することを目的とする。

【構成】 天然ガスを燃料としたコージェネレーションシステムにおいて、燃料天然ガスを圧カスイング吸着により、メタン濃度の上昇した燃料と炭素数 3 以上の炭化水素が濃縮されたリッチガスに分離し、該リッチガスを燃焼排ガスに加えて遷移金属を担持した NO<sub>x</sub> 選択還元触媒に接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元浄化することからなる。本発明によれば、酸素及び水分を多量に含有する天然ガス燃焼排ガスであっても、排ガス中の窒素酸化物濃度を低減したシステムとすることができる。

Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Okada Osamu

[Address] Inside of Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Kouketsu Mika child

[Address] Inside of Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Blue Yanagi Yusuke

[Address] Inside of Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

[Name] Fujita Hiroki

[Address] Inside of Osaka City Chuo-ku Hiranomachi 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

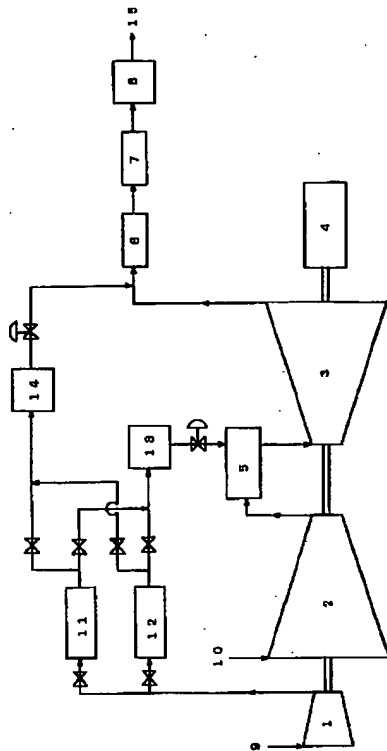
[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] It designates natural gas as fuel, it designates that co-ジェネ reesi ゃん system which decreases nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) concentration in combustion exhaust gas is offered as object.

[Constitution] It separates fuel natural gas into rich gas where hydrocarbon of fuel and the carbon number 3 or greater where methane concentration rose with pressure swing adsorption, is concentrated in the co-ジェネ reesi ゃん system which designates natural gas as fuel, the transition metal it makes NO<sub>x</sub> selective reducing catalyst contact which bearing is done said rich gas in addition to combustion exhaust gas, it consists of fact that it restores purifies nitrogen oxide in exhaust gas. According to this invention, being a natural gas combustion exhaust gas which contains oxygen and the moisture in large amount, it is possible to make system which decreases the nitrogen oxide concentration in exhaust

gas.



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 機械的に連結された燃料圧縮器、原動機及び発電機並びに熱交換器を少なくとも有し、炭素数 3 以上の炭化水素を含む天然ガスを燃料とするコージェネレーションシステムにおいて、燃料天然ガスの一部又は全部を燃料圧縮器において加圧し、圧カスイング吸着法により、メタン濃度の上昇した燃料と炭素数 3 以上の炭化水素が濃縮されたリッチガスに分離し、燃料天然ガスの全部を分離工程に付した場合には該メタン濃度の上昇した燃料を、また燃料天然ガスの一部を分離工程に付した場合には該メタン濃度の上昇した燃料と燃料天然ガスの残部とを合わせたものを燃焼させて原動機を駆動させ、燃焼排ガスを燃焼排ガスラインを介して遷移金属を含有する窒素酸化物選択還元触媒に導入するとともに前記リッチガスを該触媒の前流に導入して燃焼排ガスと混合し、該触媒上で窒素酸化物を還元浄化させる構成を少なくとも有することを特徴とする天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項 2】 窒素酸化物選択還元触媒が、アル

## [Claim(s)]

[Claim 1] Is connected to mechanical fuel pressure shrinkage vessel which, prime mover and electric generator and heat exchanger at least to possess, In co-ジェネ reesi ょん system which designates natural gas which includes hydrocarbon of carbon number 3 or greater as fuel putting, It pressurizes portion or all of fuel natural gas in fuel pressure shrinkage vessel, In pressure swing adsorption method to depend, It separates into rich gas where hydrocarbon of fuel and carbon number 3 or greater where methane concentration rose is concentrated, When all of fuel natural gas it attaches on separation step, said methane concentration rose the fuel where, In addition when portion of fuel natural gas it attaches on separation step, burning those which adjust to fuel and remainder of fuel natural gas where, said methane concentration rose it drives prime mover, As combustion exhaust gas through combustion exhaust gas line, is introduced into nitrogen oxide selective reducing catalyst which contains transition metal, introducing aforementioned rich gas before style said catalyst, co-ジェネ reesi ょん system of natural gas fuel which designates that it possesses constitution which it mixes with combustion exhaust gas, on said catalyst it makes restore it makes purify the nitrogen oxide at least as feature.

[Claim 2] Nitrogen oxide selective reducing catalyst,

ミナ、ゼオライト及びシリケートから選ばれた少なくとも1種類の担体に、Cu、Co、Mn、Fe、Ni、Zn及びAgから選ばれた少なくとも1種類の金属を担持したものの中から選ばれた触媒である請求項1記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項3】 窒素酸化物選択還元触媒が、Cuをイオン交換担持したゼオライトであって、Cuの含有量がゼオライト重量に対して0.5～5重量%である請求項2記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項4】 窒素酸化物選択還元触媒の後流側に酸化触媒を設け、未燃分を触媒燃焼し、さらに、後流側に設けられた熱交換器により排熱を回収できる構成を有する請求項1から3の何れかに記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項5】 酸化触媒が、Pd、Pt、Rh及びRuから選ばれた少なくとも1つの貴金属を含む触媒である請求項4記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項6】 原動機が膨張タービンであり、燃料圧縮器の出口に少なくとも2つの吸着塔を設け、昇圧した燃料天然ガスを該吸着塔に導き、該吸着塔から排出されるメタン濃度の上昇した加圧燃料と、膨張タービンと同軸上に配された空気圧縮器で加圧された空気とを燃焼器において燃焼させ、膨張タービンに導くようにした請求項1から5の何れかに記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

【請求項7】 原動機がエンジンであり、燃料圧縮器の出口に少なくとも2つの吸着塔を設け、昇圧した燃料天然ガスを該吸着塔に導き、該吸着塔から排出されるメタン濃度の上昇した加圧燃料をエンジンにおいて空燃比1以上で燃焼させるようにした請求項1から5の何れかに記載の天然ガス燃料のコージェネレーションシステム。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は天然ガス燃料を用いるコージェネレーションシステムに関し、より詳細には排ガス中の窒素酸化物濃度を低減できるコージェネレーションシステムに関する。

in support of at least 1 kind which is chosen from alumina, zeolite and silicate, co-ジェネ reesi ょん system of natural gas fuel of Claim 1 statement which is a catalyst which is chosen from midst of those which metal of at least 1 kind which is chosen from Cu, Co, Mn, Fe, Ni, the Zn and Ag bearing are done.

[Claim 3] Nitrogen oxide selective reducing catalyst, being zeolite which Cu ion exchange bearing is done, content of Cu co-ジェネ reesi ょん system of the natural gas fuel of Claim 2 statement which is a 0.5~5 wt% vis-a-vis zeolite weight.

[Claim 4] In either of Claim 1 to 3 which possesses constitution which can collect waste heat with heat exchanger where it provides oxidation catalyst in the downstream side of nitrogen oxide selective reducing catalyst, catalytic combustion does unburned fraction, furthermore, is provided in downstream side co-ジェネ reesi ょん system of natural gas fuel of statement.

[Claim 5] Oxidation catalyst, co-ジェネ reesi ょん system of natural gas fuel of Claim 4 statement which is a catalyst which at least includes noble metal of the one which is chosen from Pd, Pt, Rh and the Ru.

[Claim 6] Prime mover being expansion turbine, to be, In outlet of fuel pressure shrinkage vessel at least 2 adsorption column to provide, In either of Claim 1 to 5 which it tries to lead fuel natural gas which the increased pressure is done to said adsorption column to burn to lead to expansion turbine pressurized fuel where methane concentration which is discharged from said adsorption column rose and expansion turbine and air which was pressurized with air compressor which is allotted on coaxial in combustor, co-ジェネ reesi ょん system of the natural gas fuel of statement.

[Claim 7] Prime mover is engine, in either of Claim 1 to 5 which it tries to burn with air-fuel ratio 1 or more pressurized fuel where methane concentration where it provides 2 adsorption column at least in outlet of fuel pressure shrinkage vessel, leads fuel natural gas which increased pressure is done to said adsorption column, is discharged from said adsorption column rose in engine co-ジェネ reesi ょん system of natural gas fuel of statement.

#### [Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of Industrial Application] This invention compared to in detail regards co-ジェネ reesi ょん system which can decrease nitrogen oxide concentration in exhaust gas in regard to co-ジェネ reesi ょん system which uses natural gas fuel.

【0002】

【従来の技術】近年、都市ガスを燃料としたエンジンやタービンにより、電力と熱を同時に取り出せるガスエンジン及びガスタービンコージェネレーションシステムが、その優れた省エネルギー性、経済性により、急速に普及しつつある。しかし、一方、それらが設置される地域の大部分は大都市の密集地であり、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の排出が問題となってくる。現在、ガスエンジン排ガスからの $\text{NO}_x$ 低減方法としては、三元触媒法が適用されているが、理論空燃比で燃焼する必要があり、軸効率の高い、空燃比1をこえる領域で燃焼させる希薄燃焼ガスエンジンにおいては排ガス中に多量の酸素が含まれているので三元触媒法は適用できない。また、ガスタービンでは、もともと空燃比が2から3であり、燃焼排ガスには過剰の酸素が含まれており三元触媒法は適用できない。一方、このような空気過剰条件で燃焼させた排ガスからの $\text{NO}_x$ 低減方法としては、火力発電所等で用いられているアンモニア脱硝法がある。これは、アンモニアが酸素の存在下、 $\text{NO}_x$ と選択的に反応することを利用したもので、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系等の触媒を用い、アンモニアを $\text{NO}_x$ とほぼ等モルになるように制御して注入することにより行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、アンモニア脱硝法では、有毒のアンモニアを用いるため、様々な付帯設備が必要で装置が大がかりになり、都心の小規模の燃焼排ガスの $\text{NO}_x$ 低減には適用できないという問題がある。即ち、アンモニアが過剰になる条件では、アンモニアがスリップし、かえって有毒ガスを排出してしまう結果となるため、実用上は脱硝率には限界があり、また、 $\text{NO}_x$ 計を用いて $\text{NO}_x$ 濃度を常にモニターし、アンモニア注入量を厳密に制御する高価なシステムが必要である。また、アンモニア脱硝触媒は、その使用温度が300℃程度であるのに対し、希薄燃焼ガスエンジンの排ガス温度は450℃前後、ガスタービンの排ガス温度は500℃前後であり、このために一旦排ガス温度を下げるための熱交換器が必要になる。さらに毒ガスをハンドリングするために様々な付帯設備が必要で装置が大がかりになり、都市部のコージェネレーションシステムの $\text{NO}_x$ 低減には事実上適用できないという問題がある。本発明は、このような問題を解消するためになされたもので、燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を低減した天然ガスのコージェネレーションシステムを提供することを目的とする。

[0002]

[Prior Art] Gas engine and gas turbine co-ジェネ reesi ょん system which can remove the electric power and heat simultaneously recently, due to engine and turbine which designate city gas as fuel, are spreading quickly that with energy conservation property and economy which are superior. But, major portion of region where on one hand, those are installed is crowding area of large city, discharge of nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) becomes the problem. Presently, as  $\text{NO}_x$ -reducing method from gas engine exhaust gas, three-element catalyst method is applied, but it is necessary to burn with theoretical air-fuel ratio, axial efficiency is high, because oxygen of large amount is included in exhaust gas, regarding dilute combustion gas engine which it burns with region which exceeds the air-fuel ratio 1 it cannot apply three-element catalyst method. In addition, with gas turbine, air-fuel ratio is 3 originally from the 2, oxygen of excess is included by combustion exhaust gas and cannot apply three-element catalyst method. On one hand, there is an ammonia denitration method which is used with the combustion-fired power plant etc as  $\text{NO}_x$ -reducing method from exhaust gas which it burns with this kind of air excess condition. This, ammonia under existing of oxygen,  $\text{NO}_x$  and selectively being something which utilizes fact that it reacts, in order the  $\text{NO}_x$  almost to become equimole, controlling ammonia making use of the catalyst of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  type etc, is done by filling.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] But, there is a problem that with ammonia denitration method, in order to use ammonia of toxic, various attached facility being necessary, the equipment becomes large-scale, cannot apply to  $\text{NO}_x$ -reducing of combustion exhaust gas of the small scale of center city. Namely, because it becomes result which with condition where the ammonia becomes excess, ammonia does, slip discharges the toxic gas rather, expensive system where there is a limit in  $\text{NO}_x$  removal efficiency, in addition,  $\text{NO}_x$  concentration monitor does in regard to utility always making use of  $\text{NO}_x$  meter, controls ammonia injected amount strictly is necessary. In addition, as for ammonia nitrate removing catalyst, as for exhaust gas temperature of dilute combustion gas engine approximately 450 °C, as for exhaust gas temperature of gas turbine it is approximately a 500 °C vis-a-vis use temperature being 300 °C extent, heat exchanger in order once to lower exhaust gas temperature because of this becomes necessary. Furthermore various attached facility being necessary in order handling too, poison gas there is a problem that equipment becomes large-scale, cannot apply to  $\text{NO}_x$ -reducing of co-ジェネ reesi ょん system of city in fact. As for this invention, being something which can be

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の如き問題点に鑑みて、鋭意研究を重ねた結果、ゼオライト、アルミナ、シリケート等に特定の遷移金属を担持した触媒を用い、天然ガスに含まれる炭素数3以上の炭化水素を圧カスイング吸着（以下、PSAという）で濃縮したガスを燃焼排ガスに加えると、該炭化水素によりNO<sub>x</sub>を選択的に還元できることを見出して本発明を完成させた。即ち、本発明のコージェネレーションシステムは、機械的に連結された燃料圧縮器、原動機及び発電機並びに熱交換器を少なくとも有し、炭素数3以上の炭化水素を含む天然ガスを燃料とするコージェネレーションシステムであって、燃料天然ガスの一部又は全部を燃料圧縮器において加圧し、圧カスイング吸着法により、メタン濃度の上昇した燃料と炭素数3以上の炭化水素が濃縮されたリッチガスに分離し、燃料天然ガスの全部を分離工程に付した場合には該メタン濃度の上昇した燃料を、また燃料天然ガスの一部を分離工程に付した場合には該メタン濃度の上昇した燃料と燃料天然ガスの残部とを合わせたものを燃焼させて原動機を駆動させ、燃焼排ガスを燃焼排ガスラインを介して遷移金属を含有する窒素酸化物選択還元触媒（以下、選択還元触媒という）に導入するとともに前記リッチガスを該触媒の前流に導入して燃焼排ガスと混合し、該触媒上で窒素酸化物を還元浄化させる構成を少なくとも有することからなる。

【0005】本発明では、酸素の存在下、NO<sub>x</sub>を炭化水素で選択的に還元するための触媒（選択還元触媒）を用いる。選択還元触媒としては、一般に、アルミナ、シリケート、シリカ-アルミナ、ゼオライト、ジルコニア、イットリア、チタニア、マグネシアなどの固体酸酸化物系の触媒や、それらに遷移金属を担持した触媒などが知られており、希薄燃焼のガソリンエンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>低減に効果のあることが知られている。この場合、該ガソリンエンジン排ガス中には高級炭化水素が含まれているため、NO<sub>x</sub>を選択還元することができる。しかし、日本の都市ガスとして供給されている天然ガスには、メタンが80～90%、エタンが5～10%、プロパン及びブタンが3～10%程度含まれているだけで、更に高級な炭化水素は殆

done in order to cancel this kind of problem, it designates that it offers co-ジェネレーション system of natural gas which decreases NO<sub>x</sub> concentration in combustion exhaust gas as object.

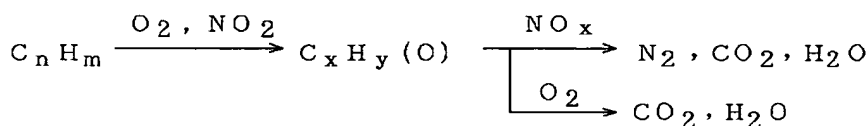
[0004]

[Means to Solve the Problems] These inventors, as description above considering to problem, when it adds the gas which concentrates hydrocarbon of carbon number 3 or greater which is included in natural gas making use of catalyst which bearing it does the specific transition metal to result, zeolite, alumina and silicate etc which repeat diligent research, with pressure swing adsorption (Below, PSA you call) to combustion exhaust gas, discovering fact that selectively it can restore NO<sub>x</sub>, with said hydrocarbon made this invention complete. Namely, As for co-ジェネレーション system of this invention, Is connected to mechanical fuel pressure shrinkage vessel which, prime mover and electric generator and heat exchanger at least to possess, Being a co-ジェネレーション system which designates natural gas which includes hydrocarbon of carbon number 3 or greater as fuel being, It pressurizes portion or all of fuel natural gas in fuel pressure shrinkage vessel, In pressure swing adsorption method to depend, It separates into rich gas where hydrocarbon of fuel and carbon number 3 or greater where methane concentration rose is concentrated, When all of fuel natural gas it attaches on separation step, said methane concentration rose the fuel where, In addition when portion of fuel natural gas it attaches on separation step, burning those which adjust to fuel and remainder of fuel natural gas where, said methane concentration rose it drives prime mover, As combustion exhaust gas through combustion exhaust gas line, is introduced into nitrogen oxide selective reducing catalyst (Below, selective reducing catalyst you call) which contains transition metal, introducing aforementioned rich gas before said catalyst, it mixes with combustion exhaust gas, it consists of the fact that it possesses constitution which it makes restore makes purify nitrogen oxide at least on said catalyst.

[0005] With this invention, under existing of oxygen, NO<sub>x</sub> selectively the catalyst (Selective reducing catalyst) in order to restore is used with hydrocarbon. As selective reducing catalyst, generally, catalyst of solid acid oxide of the alumina, silicate, silica-alumina, zeolite, zirconia, yttria, the titania and magnesia etc and bearing is done catalyst etc which have been known transition metal in those, it is known that it has effect in the NO<sub>x</sub>-reducing in gasoline engine exhaust gas of dilute combustion. In this case, because high grade hydrocarbon is included in said gasoline engine exhaust gas, to select to restore NO<sub>x</sub> it is possible. But, Is supplied as city gas of Japan in natural gas which, methane 80~90%, ethane 5~10%, propane and

ど含まれていないため、希薄燃焼ガスエンジンの排ガス中では、炭化水素としては $\text{NO}_x$ の選択還元にあまり寄与しないメタンだけが残存しており、ガスタービン排ガスについては、そのメタンも僅かに検出される程度で、実質的には炭化水素は全く含まれないといっている。

【0006】さらに、天然ガスの燃焼排ガス中には、他の炭化水素燃料の燃焼排ガスに比べ、水分が非常に多く、炭化水素による選択還元反応は阻害を受けやすいという問題がある。特にガスタービンの場合、燃焼器に水や水蒸気を噴霧することによって火炎温度を下げ、 $\text{NO}_x$ の発生を抑える $\text{NO}_x$ 低減法を採用することが多いため、通常の燃焼排ガスより多くの水分を含んでいる。従来、水分による反応阻害のメカニズムについては全く知られていなかったが、本発明者らは、炭化水素による脱硝が下記の2段階の反応により進行すると仮定すると、



水は1段目の炭化水素の部分酸化ないし分解反応を著しく阻害しており、2段目の選択還元反応の選択性〔即ち、 $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O})$ と $\text{O}_2$ との酸化反応に対する、 $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O})$ と $\text{NO}_x$ との反応の割合〕にはあまり影響しないことを見出した。さらに、炭化水素の酸化活性の高い触媒を用いて、適当な温度領域で、外部から炭化水素を注入することにより、水分による反応阻害の影響を低減でき、排ガス中の $\text{NO}_x$ を選択的に還元できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。即ち、水分を含まない以外は天然ガスの燃焼排ガスと同じ組成のガスを触媒に接触させたとき、 $\text{NO}_x$ の選択還元効果的に寄与するとされている炭素数3以上の炭化水素がそのままスリップしてくるような触媒系、例えば、 $\gamma$ -アルミナなどは、たとえ選択還元反応の選択性がよく、そのときの脱硝率が十分に高いものでも、水分を含んだときには、酸化活性が足りず全く使用に耐えない。

butane just are included 3~10 %, Furthermore as for high grade hydrocarbon because it is almost not included, in the exhaust gas of dilute combustion gas engine, just methane which does not contribute to theselection restoration of  $\text{NO}_x$  excessively as hydrocarbon has remained, with extent where also methane is detected barely concerning gas turbine exhaust gas, substantially as for hydrocarbon is possible speaking that it is not included completely.

[0006] Furthermore, moisture very is many in combustion exhaust gas of natural gas in comparison with combustion exhaust gas of other hydrocarbon fuel, as for selective reduction reaction due to hydrocarbon is a problem that is easy to receive obstruction. Especially in case of gas turbine, flame temperature is lowered by spraying doing water and water vapor in combustor, because there is many a thing which adopts  $\text{NO}_x$ -reducing method which holds down occurrence of the  $\text{NO}_x$ , many moisture than conventional combustion exhaust gas are included. Until recently, concerning mechanism of reaction inhibition by moisture it was not informed completely, but these inventors, when denitration with the hydrocarbon when it advances due to reaction of below-mentioned 2-stage supposition it does,

Water had obstructed partial oxidation or decomposition reaction of hydrocarbon of the first step considerably, discovered fact that it does not influence excessively in selectivity [Namely, it confronts oxidation reaction of  $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O})$  and  $\text{O}_2$ , ratio of reaction with  $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O})$  and  $\text{NO}_x$ ] of selective reduction reaction of second step. Furthermore, making use of catalyst where oxidation activity of hydrocarbon is high, with suitable temperature region, by filling hydrocarbon from outside with the moisture, be able to decrease influence of reaction inhibition, fact that the selectively it can restore  $\text{NO}_x$  in exhaust gas was discovered. As for this invention it is something which can be done on basis of the knowledge which catches. Namely, Other than including moisture, gas of same composition as the combustion exhaust gas of natural gas was made to contact catalyst time, As for catalyst system, for example and kind of  $\gamma$ -alumina etc which hydrocarbon of carbon number 3 or greater which is assumed that it contributes to effective in selection restoration of  $\text{NO}_x$ , does slip that way, selectivity of selective reduction reaction is good even if, being something whose  $\text{NO}_x$  removal efficiency of that time is high in fully, when including the moisture, oxidation activity is not enough and does not withstand use completely.

【0007】従って、本発明では、もともと $\text{NO}_x$ の選択還元触媒活性のあるアルミナ、シリケート、シリカーアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、イットリア、チタニア、マグネシア（好ましくはアルミナ、ゼオライト、シリケート）などの担体に、酸化活性を与えるために遷移金属を担持した触媒を用いる。遷移金属の中でも白金族のような酸化活性の高過ぎる触媒の場合は、選択還元反応の選択性が低下するので、好ましくは、遷移金属として、Cu、Co、Mn、Fe、Ni、Zn及びAgの中から選ばれたものを少なくとも一つ以上含むことが望ましい。金属の含有量は用いる担体により大きく異なるが、金属として0.1重量%から20重量%の間が好ましい。これより少ないと十分な酸化活性を得られず、これより多いと金属の表面積の低下を招き、また本来担体の持つ $\text{NO}_x$ の選択還元反応活性を低下させてしまう。より好ましくは、モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5などのゼオライトに、Co又はCuを少なくとも担持した触媒を用い、最も好ましくは、Cuをイオン交換担持したZSM-5を用いる。かかる触媒は、圧損を低減するため、ハニカム状で使用するのが好ましく、触媒自体をハニカム状に成型してもよいが、強度が足りないものでは、コーゼライト等のハニカム構造物に触媒をウォッシュコートしてもよく、例えば、次のようにして作られる。

【0008】担体がゼオライトである場合には、金属はイオン交換によって容易に担持される。即ち、Na型やプロトン型のゼオライトを、室温から80℃程度の温度で、遷移金属の水溶性塩の水溶液に浸漬することにより、Naやプロトンが脱離して遷移金属が交換担持される。このとき、水溶性塩としては、硝酸塩や酢酸塩などがよい。遷移金属の種類により、適当なpHや金属濃度は異なるが、例えば、Cuの場合、pHは7前後、濃度は0.01M程度が好ましい。担体となるゼオライトは細孔径が4～8オングストローム程度がよく、また疎水性のものが好ましく、例えば、Si/Al比が20～100のZSM-5、モルデナイト、フェリエライト等が好適に用いられる。更に、アルミナ及びシリカからゼオライトを水熱合成するとき、遷移金属を共存させ、取り込ませてよい。イオン交換の際に、Cuが安定にイオン交換されないと、使用中にCuOとなって凝集し、著しく活性が低下することになる。Si/Al比の低いゼオライトでは、イオン交換率（1モルの $\text{Cu}^{2+}$ と2モルの $\text{Na}^+$ が交換するとして、全Naのうち、Cuに交換した割合）が100%近くになるとCuOの凝集が進んでしまい、一方、ZSM-5のようにSi/Al比の高いものでは、もともとイオン交換できるサイト数が少なくなるので、理論的に交換可能なイオン交換率を越えて担持すると、CuOになって凝集しやすくなる。従って、Cu含有率としては、ゼオライト重量に対して、0.

[0007] Therefore, with this invention, catalyst which transition metal bearing is done is used in order to give oxidation activity to support of alumina, the silicate, silica-alumina, zeolite, zirconia, yttria, titania and the magnesia (It is desirable alumina, zeolite and silicate) etc which originally have selective reducing catalyst activity of the  $\text{NO}_x$ . In case of catalyst where oxidation activity like platinum family even in transition metal is too high, because selectivity of selective reduction reaction decreases, desirably, at least one those which are chosen from midst of the Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Zn and the Ag as transition metal, it is desirable to include. content of metal differs largely depending upon support which is used, but between of 20 weight% is desirable from 0.1 weight% as the metal. When it is less than this, sufficient oxidation activity cannot be obtained, when it is more than this, decrease of surface area of metal is caused, in addition originally selective reduction reaction activity of  $\text{NO}_x$  which support has decreases. ZSM-5 which most preferably and Cu ion exchange bearing is done is used for the zeolite of more preferably, mordenite (DANA 77.1.6.1), ferrierite (DANA 77.1.6.6) and ZSM-5 etc, making use of catalyst which bearing does Co or Cu at least. As for this catalyst, in order to decrease pressure loss, it is desirable, the molding is possible to honeycomb to do catalyst itself to use with the honeycomb, but with those where strength is not enough, wash coating it is possible to honeycomb structure of cordierite etc to do catalyst, it is made for example and following way.

[0008] When support is zeolite, metal bearing is done easily by the ion exchange. Namely, with temperature of 80℃ extent, Na and proton removal doing zeolite of Na type and proton type, from room temperature by soaking in aqueous solution of water soluble salt of transition metal, transition metal is done exchange loading. This time, as water soluble salt, nitrate salt and acetate etc are good. Depending upon types of transition metal, suitable pH and metal concentration differ, but in case of for example and Cu, as for pH approximately the 7, as for concentration 0.01M extent is desirable. As for zeolite which becomes support pore diameter 4~8 Angstrom extent is good, in addition hydrophobic ones are desirable, ZSM-5 of 20~100, the mordenite (DANA 77.1.6.1) and ferrierite (DANA 77.1.6.6) etc it can use for ideal for example and Si/Al ratio. Furthermore, when hydrotreating doing zeolite from alumina and the silica, it coexists transition metal, is possible to make take in. Unless case of ion exchange, Cu ion exchange is done instability, while using becoming CuO, it coheres, it means that the activity decreases considerably. With zeolite where Si/Al ratio is low, when ion exchange ratio (Assuming that  $\text{Cu}^{2+}$  of 1 mole and  $\text{Na}^+$  of 2 mole exchange, among all Na, you exchanged to Cu ratio) becomes the 100% vicinity, cohesion of CuO to advance, on one hand, like the ZSM-



5重量%～5重量%、好ましくは、1重量%～3重量%が好ましい。これよりCu含有量が少ないと、炭化水素を十分に酸化・分解することができず、これより多いと、使用中にCuOが凝集し、耐久性が低下する。

【0009】一方、担体として、 $\gamma$ -アルミナ、シリケート等を用いる場合には、含浸法や沈澱法が用いられる。即ち、高表面積の $\gamma$ -アルミナ等を遷移金属の水溶性塩の水溶液に浸漬する（含浸法）か、又は $\gamma$ -アルミナ等を遷移金属の水溶液中に懸濁し、激しく攪拌しながら炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液を滴下し、水溶液を中和して担体上に遷移金属を沈澱させる（沈澱法）かして、担持する。

【0010】かくして遷移金属を担持した触媒前駆体は、適当なバインダーを加えるなどしてスラリー状で耐火性ハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥、焼成してハニカム触媒としてもよく、又、触媒前駆体を乾燥後、バインダーを加えるなどして、ハニカム状に成型、焼結して触媒体としてもよい。一方、ゼオライト等の担体を耐火性ハニカム担体にウォッシュコートしたものを焼成し、該焼成物を遷移金属の水溶性塩の水溶液に浸漬して、金属を担持し、あるいは、ゼオライト等をハニカム状に成型したものを金属塩の水溶液に浸漬し担持してもよく、かかる方法により金属を担持した触媒前駆体を、乾燥後、焼成してハニカム触媒体が得られる。

【0011】かくして得られた触媒体は、天然ガスを空燃比1以上で燃焼した際に生ずる、酸素の存在する排ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化に用いられる。即ち、該燃焼排ガスに燃料天然ガスから分離した炭素数3以上の炭化水素を添加したガスを、該触媒体に接触させることにより、排ガス中のNO<sub>x</sub>を還元浄化することができる。このとき、炭化水素がメタン、エタンでは、酸化・分解反応が起こりにくいため、水分の反応阻害により酸化反応が進まず、NO<sub>x</sub>の選択還元は事実上起こらない。従って、本発明では、この炭化水素として、燃料天然ガスに含まれる炭素数3以上の炭化水素を、PSAにより濃縮して用いる。ガスタービンはもともと加圧下で燃焼させるため、通常、発電機等と同軸の燃料圧縮器を備えており、燃料を10 kg/cm<sup>2</sup>・G程度まで加圧して燃焼器に供給している。一方、燃焼排ガスはほぼ大気圧なので、加圧した天然ガス燃料を吸着剤を充填した塔に導くと、炭素数の多い、沸点の高い成分は吸着剤に吸着され、メタンなど沸点の低い成分はそのままスリップしてくるが、一定時間後、吸着塔

5, with those where Si/Al ratio is high, because quantity of site which ion exchange it is possible originally decreases, exceeding the exchangeable ion exchange ratio in theoretical, when bearing it does, becoming CuO, it becomes easy to cohere. Therefore, as Cu content, vis-a-vis zeolite weight, 0.5 wt%~5 wt%, desirably, the 1 wt%~3 wt% is desirable. When Cu content is less than this, hydrocarbon oxidation it is not possible in fully to disassemble, when it is more than this, while using CuO coheres, durability decreases.

[0009] On one hand, when  $\gamma$ -alumina and silicate etc are used as support, it can use impregnation method and precipitation. Namely,  $\gamma$ -alumina etc of high surface area is soaked in aqueous solution of water soluble salt of transition metal (impregnation method), or in aqueous solution of transition metal suspension to do the  $\gamma$ -alumina etc, while agitating extremely, it drips aqueous alkali solution of sodium carbonate, etc neutralizes aqueous solution and settles transition metal on support (precipitation) doing the bearing it does.

[0010] Catalyst precursor which transition metal bearing is done, suitable binder is added this way with slurry. Wash coating it does equally in fire resistance honeycomb support, it dries, calcines and it is possible, as honeycomb catalyst also, catalyst precursor after drying, binder is added, molding, sintering equally in the honeycomb, it is possible as catalytic body. On one hand, support of zeolite etc those which wash coating are done are calcined in fire resistance honeycomb support, Soaking said sinter in aqueous solution of water soluble salt of transition metal, bearing it does metal, or, zeolite etc in honeycomb it soaks those which the molding it does in aqueous solution of metal salt and bearing is possible to do, after drying, calcining catalyst precursor which bearing it does the metal, with this method, honeycomb catalytic body it can obtain.

[0011] Catalytic body which can this way causes natural gas occasion where it burnt with air-fuel ratio 1 or more, it is used for purification of NO<sub>x</sub> in the exhaust gas where oxygen exists. Namely, to restore to purify NO<sub>x</sub> in exhaust gas it is possible by making gas which adds hydrocarbon of carbon number 3 or greater which is separated from fuel natural gas into said combustion exhaust gas, said catalytic body contact. This time, hydrocarbon damages with methane and ethane, oxidation hydrolysis reaction to happen difficult, oxidation reaction does not advance with reaction inhibition of the moisture, selection restoration of NO<sub>x</sub> does not happen in fact. Therefore, with this invention, hydrocarbon of carbon number 3 or greater which is included in the fuel natural gas as this hydrocarbon, concentrating with PSA, it uses. gas turbine in order to burn originally under pressurizing, usually, the electric generator etc and has fuel pressure shrinkage vessel of coaxial, pressurizes the fuel to 10 kg/cm<sup>2</sup>G extent and

への燃料の供給を停止し、吸着塔の圧力を大気圧付近まで低下させると、吸着していた高級な炭化水素が脱着し、高級炭化水素の濃縮されたガスが得られる。本発明では、燃料圧縮器と燃焼器の間に設置された吸着塔においてPSAによる分離を行い、高圧のメタン濃度の上昇した燃料を燃焼器に供給し、オフガスである高級炭化水素濃度の上昇したリッチガスを排ガス中のNO<sub>x</sub>の選択還元用いる。

【0012】本発明で用いられる吸着剤は、モレキュラーシーブのような特別な構造を有している必要はなく、活性炭など、疎水性で高級炭化水素をより吸着し易いような特性を示すものであればよい。通常の活性炭を使用する場合には、吸着剤の温度が100℃～200℃になるようにすれば、メタンは全く吸着せず、10 kg/cm<sup>2</sup>・G程度の高圧で、炭素数3以上の炭化水素は吸着され、常圧付近で脱離するサイクリックなプロセスが構成できる。吸着塔の切り替え時間等は、用いる吸着剤の炭化水素キャッチアップ量によって異なるが、通常、吸着剤の重量に対し、5%～10%であるので、例えば、PSAの常法に従い、3塔式で、各塔1分から5分、全体のサイクルとして、3分から15分となるようにすればよい。切り替え時間が短すぎると過渡変化に伴う分離効率の低下を招き、長すぎると吸着剤が大量に必要な。ページに燃料天然ガスを用いた場合、PSAオフガス中の炭素数3以上の炭化水素は、3倍以上に濃縮される。このとき、吸着塔切り替えにともない、燃料圧縮器の軸負荷が変動し、その結果、発電機を駆動する突効的な軸動力が僅かに変化するが、この影響が無視できない場合は、燃料圧縮器出口にバッファータンクをさらに設けるなどすればよい。さらに、吸着塔に加熱用蒸気管を設け、PSAと同時に温度スイング吸着(TSA)を併用すれば、さらに分離効率の向上が可能である。

has supplied to combustor. On one hand, combustion exhaust gas almost is atmospheric pressure because, natural gas fuel which it pressurized is led to column which fills up the adsorbent when, carbon number it is many, when component where boiling point is high is adsorbed by adsorbent, component where such as methane boiling point is low the slip does, after constant time, stops supply of fuel to the adsorption column that way, decreases pressure of adsorption column to atmospheric pressure vicinity, the high grade hydrocarbon which has adsorbed does, desorption can obtain gas where the high grade hydrocarbon is concentrated. With this invention, separation with PSA in fuel pressure shrinkage vessel and adsorption column which is installed between combustor is done, the fuel where methane concentration of high pressure rose is supplied to combustor, the rich gas where high grade hydrocarbon concentration which is a off gas rose is used for selection restoration of NO<sub>x</sub> in exhaust gas.

[0012] If as for adsorbent being used with this invention, as for necessity to have possessed special structure like molecular sieve it is not and it should have been, from high grade hydrocarbon, something which such as activated carbon shows the kind of characteristic which is easy to adsorb with hydrophobicity. When conventional activated carbon is used, if temperature of adsorbent that tries becomes the 100 °C ~ 200 °C, methane does not completely adsorb, with high pressure of the 10 kg/cm<sup>2</sup> G extent, hydrocarbon of carbon number 3 or greater can be adsorbed, cyclic which the removal is done can constitute process with ambient pressure vicinity. switching time etc of adsorption column differs depending upon hydrocarbon catch-up quantity of adsorbent which is used, but because it is a 5 % ~ 10 % usually, vis-a-vis weight of adsorbent, in accordance with conventional method of the for example and PSA, with 3 column type, 5 amount, as cycle of the entirety from each column 1 min, from 3 amount to reach 15 amount it should have tried. When switching time is too short, when it causes decrease of separation efficiency which accompanies transient change, is too long adsorbent becomes necessary for large scale. When fuel natural gas is used for purge, hydrocarbon of carbon number 3 or greater in the PSA off gas is concentrated to 3 times or greater. This time, attendant upon adsorption column change, axial load of fuel pressure shrinkage vessel fluctuates, as a result, effective axial power which drives electric generator changes barely, but case you cannot ignore this influence, in fuel pressure shrinkage vessel outlet buffer tank furthermore such as is provided should have done. Furthermore, if steam pipe for heating is provided in adsorption column and the temperature swing adsorption (TSA) is jointly used simultaneously with PSA, furthermore improvement of separation efficiency is possible.

【0013】かくして得られた炭素数3以上の炭化水素が濃縮されたリッチガスは、前述のように炭化水素によるNO<sub>x</sub>の選択還元用に用いられるべく、選択還元触媒の前流側に注入されるが、ここで、該リッチガスの添加すべき量は、炭素数3以上の炭化水素の濃縮度、NO<sub>x</sub>の濃度、酸素濃度などにより異なるが通常、希薄燃焼ガスエンジンやガスタービン排ガス中の酸素濃度は10%から15%であり、NO<sub>x</sub>濃度は50ppmから200ppmであるので、炭素数3以上の炭化水素の排ガス中の濃度が200ppmから1000ppmとなるように加えればよい。炭化水素濃度を高くすればするほど脱硝率はよくなるが、後述するように、同時に排ガス中のメタンの濃度も上がるため、それを酸化触媒上で触媒燃焼してやる必要が生じるが、酸化触媒における燃焼負荷が増大し、酸化触媒での温度上昇が大きくなるため酸化触媒の劣化を速めるといふ問題があり、好ましくない。

【0014】本発明では、選択還元触媒は350℃～600℃、好ましくは400℃～500℃で使用されるが、前述の通り、通常、希薄燃焼ガスエンジンの排ガス温度は450℃前後であり、ガスタービンの排ガス温度は500℃前後であり、好ましい温度領域に入る。これより温度が低いと炭化水素の酸化・分解が進まず、また温度が高いとNO<sub>x</sub>還元反応の選択性が低下し、炭化水素の必要量が増加する。また、GHSV (Gaseous hourly space velocity)は5000～100000の範囲で使用され、好ましくは10000～300000の範囲で使用される。GHSVが大きくなりすぎると炭化水素が未反応のままスリップして脱硝率が低下し、小さすぎると触媒容器が大きくなりすぎ、圧損が増大して燃焼器や原動機自体の特性を損なうおそれがあり、好ましくない。

【0015】かくして炭素数3以上の炭化水素によりNO<sub>x</sub>を選択的に還元された排ガス中には、まだ、メタンやエタンが残存していることがあるので、これらを酸化触媒上で触媒燃焼させてもよい。酸化触媒は、従来から卑金属酸化物系触媒、金属担持触媒等、様々なものが用いられるが、不活性なメタンを400℃～500℃で燃焼させる必要があるため、活性の高い、Pt、Rh、Pd及びRuなどを活性アルミナなどに担持した貴金属系触媒が好ましい。例えば、コーセライトハニカム上のアルミナウォッシュコート層中に、ハニカム構造物の見かけの体積に対してPdを1～5g/リットル程度含浸させたものを、GHSV10000～100000で用いればよい。燃焼すべきメタン

[0013] Hydrocarbon of carbon number 3 or greater which can this way is concentrated as for the rich gas where, Aforementioned way it is used for selection restoration of the NO<sub>x</sub> with hydrocarbon in order that, It is filled on front side of selective reducing catalyst, but, Here, quantity which said rich gas should add differs degree of concentration of the hydrocarbon of carbon number 3 or greater, depending upon concentration and oxygen concentration etc of the NO<sub>x</sub> but usually, oxygen concentration in dilute combustion gas engine and gas turbine exhaust gas to be the 15 % from 10 %, because NO<sub>x</sub> concentration it is a 200 ppm from 50 ppm, in order for concentration in exhaust gas of hydrocarbon of carbon number 3 or greater to become 1000 ppm from 200 ppm, it should have added. If hydrocarbon concentration is made high, extent NO<sub>x</sub> removal efficiency which is done becomes good but, As mentioned later, because also concentration of methane in exhaust gas rises simultaneously, that necessity catalytic combustion doing occurs on the oxidation catalyst, but because combustion load in oxidation catalyst increases, the temperature rise with oxidation catalyst becomes large, there is a problem that is not desirable hastens deterioration of oxidation catalyst.

[0014] With this invention, as for selective reducing catalyst 350 °C ~ 600 °C, it is used desirably with 400 °C ~ 500 °C, but aforementioned sort, usually, exhaust gas temperature of dilute combustion gas engine is approximately 450 °C, exhaust gas temperature of gas turbine is approximately 500 °C, it enters into desirable temperature region. When temperature is lower than this, oxidation disassembly of hydrocarbon does not advance, in addition when temperature is high, selectivity of the NO<sub>x</sub> reduction reaction decreases, necessary amount of hydrocarbon increases. In addition, GHSV (Gaseous hourly space velocity) is used in range of 5000 ~ 100000, is used desirably in range of 10000 ~ 30000. When GHSV becomes too large, hydrocarbon doing unreacted way slip when NO<sub>x</sub> removal efficiency decreases, is too small catalyst container becomes too large, there is a possibility pressure loss increasing and impairing the characteristic of combustor and prime mover itself, is not desirable.

[0015] This way because, there are times when still, methane or ethane has remained in exhaust gas which NO<sub>x</sub> selectively is restored depending upon the hydrocarbon of carbon number 3 or greater, these catalytic combustion it is possible to be able to point on oxidation catalyst. As for oxidation catalyst, it can use, various ones such as empty base metal oxide catalyst and metal-bearing catalyst until recently, but because it is necessary to burn inert methane with 400 °C ~ 500 °C, activity it is high, Pt, Rh, Pd and Ru etc noble metal type catalyst which bearing is done is desirable in the activated alumina etc. In alumina wash coating on for example and cordierite honeycomb, Pd 1 to 5 g/liter

等の量が多い場合には、触媒層内で温度がかなり上昇するので、より好ましくは、アルカリ土類金属酸化物や希土類酸化物など耐熱性担体成分をウォッシュコート層内に含ませ、耐熱性を高める。また、酸化触媒を選択還元触媒と一体の構造物としてもよい。かくして、未燃成分を燃焼させた排ガスは、熱交換器に通され、その排熱を蒸気や温水などの形で回収され、システム内外に供給される。

[0016]

【実施例】以下、本発明の実施例を示す図面に基づいて本発明をより詳細に説明する。図1は、本発明のコージェネレーションシステムをガスタービンに適用したときの一例を示す概略図である。図中、燃料圧縮器1、空気圧縮器2、膨張タービン3及び発電機4は機械的に連結されており、炭素数3以上の炭化水素を含む燃料天然ガス9は、燃料圧縮器1において10 kg/cm<sup>2</sup>・G程度まで昇圧され、PSAの原理でメタンリッチガスと炭素数3以上の炭化水素が濃縮されたガスに分離される。即ち、昇圧された燃料天然ガス9は、該圧力で吸着剤を充填した吸着塔11に導かれ、炭素数3以上の炭化水素は吸着され、メタン濃度の上昇した燃料が排出され、燃料バッファータンク13に導かれる。一方、吸着剤が飽和する時間間隔で、吸着塔を切り替え、昇圧された燃料天然ガス9は吸着塔12に導かれ、吸着塔11はパージされて、炭素数3以上の炭化水素が濃縮されたオフガスは、リッチガスバッファータンク14に導かれる。このとき、PSAの操作が円滑に行われるよう、1塔ないし2塔の吸着塔を追加的に設けてもよい。また、オフガス中のメタン濃度を下げため、吸着塔のパージ中のガスが一定圧力に下がるまでは、燃料天然ガス9にリサイクルするラインを設けてもよく、パージを十分に行うためにリッチガスバッファータンク14から吸着塔へのリサイクルラインを設けてもよい。また、PSAの操作温度は、吸着剤の特性が最も活かされるよう、燃料圧縮器1又はその出口に設けられた冷却器（図示せず）によって調整される。燃料天然ガス9のすべてを吸着塔に導かない場合には、燃料圧縮器1から調圧弁を経て燃焼器5に至るバイパスラインを設けてもよい。

extent containing those which are made to dampen, should have been used with GHSV 10000~100000 vis-a-vis volume of apparent of honeycomb structure. When quantity of methane etc which should burn is many, because the temperature rises quite inside catalyst layer, heat resistance support component such as more preferably, alkaline earth metal oxide and rare earth oxide is made to include inside ウォッシュ coating, heat resistance is raised. In addition, it is possible oxidation catalyst as selective reducing catalyst and the structure of one body. This way of , exhaust gas which burnt unburnt component passes by heat exchanger, is collected waste heat in form of vapor and the warm water etc, is supplied to system inside and outside.

[0016]

[Working Example(s)] Below, based on the drawing this invention which shows Working Example of this invention is explained in detail. Figure 1, when applying co-ジェネレーション system of the this invention to gas turbine, is conceptual diagram which shows one example. in the diagram and fuel pressure shrinkage vessel 1, air compressor 2, expansion turbine 3 and electric generator 4 are connected by mechanical, fuel natural gas 9 which includes the hydrocarbon of carbon number 3 or greater increased pressure is done to 10 kg/cm<sup>2</sup> G extent in fuel pressure shrinkage vessel 1, is separated into gas where hydrocarbon of the methane rich gas and carbon number 3 or greater is concentrated with principle of PSA. Namely, fuel natural gas 9 which increased pressure is done is led by adsorption column 11 which fills up adsorbent with said pressure, hydrocarbon of carbon number 3 or greater is adsorbed, the fuel where methane concentration rose is discharged, is led to fuel buffer tank 13. On one hand, with time interval where adsorbent is saturated, adsorption column is changed, fuel natural gas 9 which increased pressure is done is led by adsorption column 12, as for the adsorption column 11 purge being done, as for off gas where hydrocarbon of the carbon number 3 or greater is concentrated, is led to rich gas buffer tank 14. In order this time, for operation of PSA to be done smoothly, it is possible to provide adsorption column of 1 column or 2 column additional. In addition, in order to lower methane concentration in off gas, until gas in purge of adsorption column goes down to constant pressure, it is possible to the fuel natural gas 9 to provide line which recycle is done in order to do the purge in fully from rich gas buffer tank 14 to provide recycle line to the adsorption column it is possible. In addition, as for operating temperature of PSA, in order for characteristic of the adsorbent to be most utilized, it is adjusted by cooler (not shown) which is provided in fuel pressure shrinkage vessel 1 or outlet. When everything of fuel natural gas 9 is not led to adsorption column, pressure

【0017】一方、燃料バッファータンク 13 に一旦蓄えられた燃料は、空気 10 が空気圧縮器 2 で昇圧されたものと燃焼器 5 で空燃比 2~3 程度で燃焼される。このとき、NO<sub>x</sub> の発生を低減するため、燃焼器 5 に水蒸気や水を噴霧する装置が備えられていてもよい。燃焼器 5 を出たガスは膨張タービン 3 に導かれ、軸動力を発生させる。発生した軸動力は、燃料圧縮器 1 及び空気圧縮器 2 の圧縮動力に使われ、残りが発電機 4 により電力に変換される。

【0018】膨張タービン 3 から排出されたガスは概ね 500℃ 前後で、酸素を 10~15% 程度、NO<sub>x</sub> を 50~100 ppm 程度含んでいるが、かかるガス中に、リッチガスバッファータンク 14 より PSA オフガスを、炭素数 3 以上の炭化水素の体積濃度にして 100~1000 ppm 程度になるように流量調整して注入し、ハニカム状の NO<sub>x</sub> の選択還元触媒を充填した選択還元触媒層 6 に至る。該触媒層 6 で、NO<sub>x</sub> は主に炭素数 3 以上の炭化水素により選択還元され、大幅に濃度が低下する。ただし、このとき、注入する炭化水素量の流量調整は、アンモニア脱硝法におけるアンモニアの流量制御のような厳密な制御をする必要はなく、所望の脱硝率が得られる量よりやや多めに入ればよい。選択還元触媒層 6 を出た排ガスは酸化触媒層 7 に導かれ、未燃の炭化水素を触媒燃焼したのち、熱交換器 8 において排ガス中の排熱を回収され、排気 15 として排出される。このとき、最終の排気 15 中の NO<sub>x</sub> 濃度及び THC 濃度（全炭化水素濃度、メタン換算）は、通常、それぞれ、20~50 ppm 以下、100 ppm 以下に低減されている。

【0019】図 2 は、本発明のコージェネレーションシステムを希薄燃焼ガスエンジンに適用したときの一例を示す概略図である。図 1 と同じ部材には同じ番号を付した。ガスエンジンでは、通常、タービンのような燃料及び空気の加圧をしないのが普通なので、図 2 では、PSA 用に燃料圧縮器 1 及びその圧縮圧力を回収するための膨張タービン 18 を、エンジンの動力軸上に取り付けている。このとき、タービン型の圧縮器等を適用した場合、急激な負荷変動に対する応答がよいので、往復運動型の圧縮器や、圧縮器本体に吸着剤を充填した PSA 装置などを用いてもよい。また、燃料天然ガス 9 の一部を PSA に付することなくエンジン 16 にて燃焼させるためのラインが設けられてい

adjustment valve the warp て it is possible to provide bypass line which reaches to the combustor 5 from fuel pressure shrinkage vessel 1.

[0017] On one hand, as for fuel which is once stored in fuel buffer tank 13, the air 10 being air compressor 2, with thing and combustor 5 which voltage rise are done burns with air-fuel ratio 2~3 extent. In order this time, to decrease occurrence of NO<sub>x</sub>, spraying is done equipment which may have water vapor and water for the combustor 5. gas which comes out of combustor 5 is led by expansion turbine 3, generate the axial power. Axial power which occurs is used in fuel pressure shrinkage vessel 1, and compression power of air compressor 2 remainder is converted to electric power by electric generator 4.

[0018] Gas which is discharged from expansion turbine 3 with approximately the 500℃, oxygen 50~100 ppm extent includes 10~15% and NO<sub>x</sub> in general, but in order in this gas, to become 100~1000 ppm extent from the rich gas buffer tank 14 PSA off gas, to volume concentration of hydrocarbon of carbon number 3 or greater, flow adjustment doing, it fills, it reaches to selective reducing catalyst layer 6 which fills up selective reducing catalyst of NO<sub>x</sub> of honeycomb. With said catalyst layer 6, NO<sub>x</sub> mainly is selected is restored by hydrocarbon of carbon number 3 or greater, greatly concentration decreases. However, this time, as for flow adjustment of amount of hydrocarbon which is filled, it is not and quantity where you can obtain desired NO<sub>x</sub> removal efficiency compared to it should have inserted necessity to do the precise control like flow control of ammonia in ammonia denitration method a little more than usual. exhaust gas which comes out of selective reducing catalyst layer 6 is led by the oxidation catalyst layer 7, is collected waste heat in exhaust gas catalytic combustion after doing the unburnt hydrocarbon, in heat exchanger 8, is discharged as exhaust 15. This time, NO<sub>x</sub> concentration and THC concentration (All hydrocarbon concentration, methane conversion) in exhaust 15 of final, usually, respectively, are decreased in 20~50 ppm or less and 100 ppm or less.

[0019] Figure 2, when applying co-ジェネレーション system of the this invention to dilute combustion gas engine, is conceptual diagram which shows one example. Same number on same member as Figure 1 it attached. Because with gas engine, usually, it is normal, not to pressurize the fuel or air like turbine with Figure 2, in one for PSA the fuel pressure shrinkage vessel 1 and expansion turbine 18 in order to collect its compressive pressure, are installed on power axis of engine. When this time and compressor etc of turbine type are applied, because the response for sudden load variation is not good, making use of compressor of reciprocation type and PSA equipment etc which fills up adsorbent in

る。

【0020】図2のシステムにおいて、燃料圧縮器1から燃料膨張タービン18に至る間に図1に関して説明したと同様なPSA操作が行われ、メタン濃度の上昇した燃料及びリッチガスはそれぞれ燃料バッファータンク13及びリッチガスバッファータンク14に至る。メタン濃度の上昇した燃料は燃料膨張タービン18に導かれ、圧縮圧力が回収されたのち燃料膨張タービン18から排出され、ミキサー17で空気と混合され、エンジン16に導かれ、該エンジン16の中で燃焼される。次いで、燃焼排ガスは、図1に関して膨張タービン3を出たガスについて行った処理と同様な処理工程でNO<sub>x</sub>還元、未燃炭化水素の酸化、排熱回収が行われる。このとき、排気の圧力を利用して吸気圧を高める過給システムを採用してもよい。

【0021】また、エンジンの場合、燃焼排ガスは、450℃前後であり、NO<sub>x</sub>を100~200ppm含む以外に、未燃のメタンや水素、一酸化炭素を含んでいる。このうち、水素及び一酸化炭素は、本発明で開示した選択還元触媒を用いれば、該触媒層6で酸素による酸化を受ける。しかし、該触媒層6出口のガスでもメタンは残存しており、なおかつ温度が低いので、活性の高い酸化触媒を充填した酸化触媒層7を後段に配することが好ましく、Pt、Pd、Rh、Ruなどの貴金属系触媒を用いることが好ましい。このシステムでは、最終の排気15中のNO<sub>x</sub>濃度及びTHC濃度は、通常、それぞれ、40~80ppm以下、200ppm以下に低減されている。

【0022】このシステムにおいては、希薄燃焼エンジンを採用しているため、発電効率が理論空燃比燃焼のエンジンより5%程度高くなるが、燃料の一部をバイパスすることになり、相当量だけ発電効率が低下させることになる。しかし、NO<sub>x</sub>の還元に必要な炭素数3以上の炭化水素をPSAにより濃縮することによって、燃料のバイパス量を大幅に低減し、実質的には、その発電効率の低下を1%未満に抑えることにより、理論空燃比燃焼の従来のガスエンジンコージェネレーションシステムに比べ、約4%発電効率の高いコージェネレーションシステムが構成できる。ただし、このとき、熱回収は同様に実施することになるので、総合熱効率は変わらない。なお、本発明は上記の例に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

compressor main body it is good. In addition, portion of fuel natural gas 9 it attaches on PSA and with the engine 16 line in order to burn is provided without thing.

[0020] In system of Figure 2, while reaching to fuel expansion turbine 18 from fuel pressure shrinkage vessel 1, that you explained in regard to Figure 1 the similar PSA operation is done, fuel and rich gas where methane concentration rose reach to respective fuel buffer tank 13 and rich gas buffer tank 14. fuel where methane concentration rose is led by fuel expansion turbine 18, after compressive pressure is collected, is discharged from fuel expansion turbine 18, air is mixed with the mixer 17, is led by engine 16, burns in said engine 16. Next, as for combustion exhaust gas, oxidation of NO<sub>x</sub> restoration and unburned hydrocarbon, waste heat collection is done with treatment step which is similar to the treatment which keeps being attached to gas which comes out of the expansion turbine 3 in regard to Figure 1. It is possible to adopt supercharged system which raises air intake pressure this time, making use of pressure of exhaust.

[0021] In addition, in case of engine, combustion exhaust gas is approximately the 450 °C, 100~200 ppm other than including NO<sub>x</sub>, unburnt methane and the hydrogen and carbon monoxide are included. Among these, hydrogen and carbon monoxide if selective reducing catalyst which is disclosed with this invention is used, receive oxidation due to oxygen with said catalyst layer 6. But, methane to have remained even with gas of said catalyst layer 6 outlet, furthermore because and temperature is low, it is desirable to allot the oxidation catalyst layer 7 which fills up oxidation catalyst where activity is high to post stage it is desirable to use noble metal type catalyst of Pt, Pd, Rh and the Ru etc. With this system, as for NO<sub>x</sub> concentration and THC concentration in exhaust 15 of the final, usually, respectively, it is decreased in 40~80 ppm or less and the 200 ppm or less.

[0022] Regarding this system, because lean burn engine is adopted, electricity generating efficiency the engine of theoretical air-fuel ratio combustion compared to becomes 5 % high, but it comes to point of bypass doing, portion of fuel just the equivalent amount it means to decrease electricity generating efficiency. But, greatly it can decrease bypass quantity of fuel by concentrating hydrocarbon of carbon number 3 or greater which is necessary for the restoration of NO<sub>x</sub> with PSA, substantially, it can constitute co-ジェネレーション system whose approximately 4 % electricity generating efficiency is high by holding down decrease of electricity generating efficiency under 1 %, in comparison with conventional gas engine co-ジェネレーション system of theoretical air-fuel ratio combustion. However, because this time, heat recovery means to execute in sameway, comprehensive thermal efficiency does not change.

【0023】以下、試験例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 試験例 1

Na型ZSM-5 (Si/Al比35) をアンモニア性硝酸銅水溶液 ( $\text{Cu}^{2+}=0.01\text{M}$ 、 $\text{pH}=\text{約}7.5$ ) に浸漬し、銅イオン交換したCu-ZSM-5 (イオン交換率105%、銅含有率1.6重量%) を、200セル/平方インチのコーゼライト担体にウォッシュコートし、乾燥、窒素雰囲気中550°Cで焼成し、ハニカム触媒を得た。該触媒を4cc充填した反応管に、450°Cで、天然ガスを希薄燃焼ガスエンジンで空燃比2で燃焼したときに相当する表1に示す組成 (容量ベース、以下同様) の模擬排ガスに、 $\text{C}_3\text{H}_8$  を1000ppmとなるように加えたガスを2リットル/min (GHSV=30000) で流通させ、触媒出口のNOx濃度をNOxコンバーター付きの化学発光式のNOx計で測定したところ、65ppmであった。さらに、1000時間反応を続けたが、NOx濃度は75ppmであった。

【0024】

表1

成分	濃度	成分	濃度
NO	150ppm	$\text{CO}_2$	6%
CO	1000ppm	$\text{H}_2\text{O}$	9%
$\text{H}_2$	650ppm	$\text{O}_2$	10%
$\text{CH}_4$	1500ppm	$\text{N}_2$	バランス

【0025】比較例 1

銅イオン交換したCu-ZSM-5のイオン交換率が30% (銅含有量0.47重量%) である以外は試験例1と同様にしてハニカム触媒を得た。該触媒を用いる以外は試験例1と同様にして活性試験を行ったところ、触媒出口のNOx濃度は125ppmで、さらに、出口には、600ppmのプロパンがスリップしていた。この触媒は、銅のイオン交換量が足りないため

Furthermore, this invention it is not something which is limited as above-mentioned example, it modifies appropriately and it is possible to execute.

[0023] This invention is explained in detail below, on basis of Test Example, but this invention is not something which is limited as these examples.

#### Test Example 1

It soaked Na type ZSM-5 (Si/Al ratio 35) in ammonia copper nitrate aqueous solution ( $\text{Cu}^{2+}=0.01\text{M}$  and  $\text{pH}=\text{approximately } 7.5$ ), wash coating it did the Cu-ZSM-5 (ion exchange ratio 105% and copper-containing ratio 1.6 wt%) which copper ion exchange is done, in cordierite support of 200 cell / square inch, calcined with 550 °C in midst of drying and nitrogen atmosphere, obtained the honeycomb catalyst. When in reaction tube which 4 cc it fills up said catalyst, with the 450 °C, natural gas when with dilute combustion gas engine burning with air-fuel ratio 2, its circulated gas which in order to become 1000 ppm, adds the  $\text{C}_3\text{H}_8$  to simulation exhaust gas of composition (volume base, following similarity) which is shown in Table 1 which is suitable, with 2 liter/min (GHSV=30000), measured NOx concentration of catalyst outlet with the NOx meter of NOx converter equipped chemiluminescence type, it was a 65 ppm. Furthermore, 1000 hour reaction was continued, but NOx concentration was the 75 ppm.

[0024]

[0025] Comparative Example 1

Other than ion exchange ratio of Cu-ZSM-5 which copper ion exchange is done is 30% (copper content 0.47 wt%) the honeycomb catalyst was obtained with as similar to Test Example 1. Other than using said catalyst, when activity test was done with as similar to the Test Example 1, as for NOx concentration of catalyst outlet with 125 ppm, furthermore, the propane of

、水を多く含有するガス中では十分な炭化水素酸化・分解能力がなく、選択還元触媒としての活性が低くなる。

#### 【0026】比較例2

Na型ZSM-5 (Si/Al比50) をアンモニア性硝酸銅水溶液 ( $\text{Cu}^{2+}=0.1\text{ M}$ 、 $\text{pH}=\text{約}7.5$ ) に浸漬し、銅イオンを担持したCu-ZSM-5 (銅含有量10.2重量%) を用いて、試験例1と同様にして、ハニカム触媒を得た。該触媒を用いる以外は試験例1と同様にして活性試験を行ったところ、触媒出口の $\text{NO}_x$ 濃度は75 ppmであったが、100時間後には、125 ppmになっていた。このとき、出口には、プロパンが650 ppm検出された。この触媒は、試験例1の触媒より劣るものの、十分な初期活性を示すが、使用中にCuがCuOとして素早く凝集するために、水を多く含有するガス中では炭化水素酸化・分解能力が低下し、 $\text{NO}_x$ の選択還元触媒としては、長期の使用に耐えないものとなる。

#### 【0027】試験例2

試験例1で得られた触媒を用いて、水噴霧付きガスタービンの模擬排ガスに相当する表2のガスを用いて温度を500℃とする以外は試験例1と同様にして触媒出口の $\text{NO}_x$ 濃度を測定したところ、30 ppmであった。

#### 【0028】

表2

成 分	濃 度
$\text{NO}+\text{NO}_2$	70 ppm
$\text{H}_2\text{O}$	15 %
$\text{CO}_2$	6 %
$\text{O}_2$	10 %

#### 【0029】試験例3

活性炭を充填した吸着塔を3塔用い、操作温度180

600 ppm slip had done, to outlet. As for this catalyst, because ion exchange amount of copper is not enough, in the gas which contains water mainly there is not a sufficient hydrocarbon oxidation/decomposing capability, the activity as selective reducing catalyst becomes low.

#### [0026] Comparative Example 2

Na type ZSM-5 (Si/Al ratio 50) was soaked in ammonia copper nitrate aqueous solution ( $\text{Cu}^{2+}=0.1\text{ M}$  and  $\text{pH}=\text{approximately }7.5$ ), honeycomb catalyst was obtained bearing is done making use of Cu-ZSM-5 (copper content 10.2 wt%) which, copper ion to similar to the Test Example 1. Other than using said catalyst, when activity test was done with as similar to the Test Example 1,  $\text{NO}_x$  concentration of catalyst outlet was 75 ppm, but after 100 hour, it had become 125 ppm. This time, propane 650 ppm was detected to outlet. This catalyst, although it is inferior from catalyst of Test Example 1, shows the sufficient initial activity, but Cu in order to cohere quickly as CuO, in the gas which contains water mainly hydrocarbon oxidation/decomposing capability decreases while using, becomes something which it does not withstand use of the long period as selective reducing catalyst of  $\text{NO}_x$ .

#### [0027] Test Example 2

Other than designating temperature as 500 °C making use of gas of Table 2 which is suitable to simulation exhaust gas of water atomization equipped gas turbine making use of catalyst which is obtained with Test Example 1, when the  $\text{NO}_x$  concentration of catalyst outlet was measured with as similar to Test Example 1, it was a 30 ppm.

#### [0028]

#### [0029] Test Example 3

Adsorption column which fills up activated carbon 3 col



℃で、 $9 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に昇圧した表 3 に示す成分の都市ガス(天然ガス)を P S A により、 $8.2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ のメタン主成分ガスと  $0.3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ のリッチガスに分離した。その結果、それぞれのガス中の成分及び収率は表 4 のようになった。

【0030】

表 3

成 分	組 成
メタン	86.9%
エタン	8.1%
プロパン	3.7%
ブタン	1.3%

urn was used, with operating temperature  $180^\circ\text{C}$ , the city gas (natural gas) of component which is shown in Table 3 which increased pressure is done was separated into methane main component gas of  $8.2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  and rich gas of the  $0.3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  in  $9 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  due to PSA. As a result, component and yield in respective gas became like Table 4.

[0030]

【0031】

表 4

	メタン主成分ガス	リッチガス
収率	94%	6%
メタン	90%	45%
エタン	7%	21%
プロパン	2%	24%
ブタン	1%	10%

[0031]

【0032】試験例 4

試験例 1 で得られた触媒  $4 \text{ cc}$  を充填した反応管に、 $450^\circ\text{C}$ で、表 1 のガス  $2 \text{ リットル}/\text{min}$  と試験例 3 で得られたリッチガス組成のガス  $6 \text{ cc}/\text{min}$  を混合したガスを流通させ、触媒層出口の排ガス組成を分析したところ、表 5 のようになり、 $\text{NO}_x$  濃度は低減されていた。

[0032] Test Example 4

In reaction tube which fills up catalyst  $4 \text{ cc}$  which is obtained with the Test Example 1, with  $450^\circ\text{C}$ , gas  $2 \text{ liter}/\text{min}$  of Table 1 and gas  $6 \text{ cc}/\text{min}$  of the rich gas composition which is obtained with Test Example 3 it circulated gas which mixes, when exhaust gas composition of catalyst layer outlet was analyzed, it became like the Table 5,  $\text{NO}_x$  concentration was

【0033】

表5

成 分	濃 度
NO <sub>x</sub>	60 ppm
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	230 ppm
CH <sub>4</sub>	2700 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3 ppm

【0034】試験例5

コーゼライト製ハニカム担体に酸化セリウムを25重量%含むγ-アルミナ混合物をウォッシュコートし、焼成した担体に、硝酸パラジウム水溶液からパラジウムを含浸担持させ、パラジウムをハニカム担体の見かけの容積に対して5g/リットル程度含むように担持した後、空气中で700℃で3時間焼成し、酸化触媒を得た。該酸化触媒4ccを反応管（内径14mm）に充填し、試験例4で得られた触媒層出口ガスを、500℃として該反応管に流通せしめた。その結果、酸化触媒層出口の温度は540℃に達したが、該触媒層出口ガス中のメタン濃度は90ppmで、その他の炭化水素、一酸化炭素、水素は検出されなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明によるコーゼネレーションシステムでは、燃料天然ガス中の炭素数3以上の炭化水素を濃縮して還元剤として用い、また炭化水素の酸化・分解反応が水分で阻害されない選択還元触媒を用いているので、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効率よく還元でき、また従来のアンモニア脱硝法のように有毒ガスを使用せず、別途還元剤を保有する必要がなく、しかもNO<sub>x</sub>対策しないときに比べての発電効率の低下を軽微に抑えられる。従って、本発明によれば、NO<sub>x</sub>排出量の少ない、発電効率の高い運転が可能となる。

decreased.

[0033]

[0034] Test Example 5

As ウォッシュ coating do - alumina mixture which cerium oxide 25 weight% is included in cordierite make honeycomb support, impregnation loading point to palladium to the support which is calcined, from palladium nitrate aqueous solution, palladium vis-a-vis volume of apparent of honeycomb support 5 g/liter extent included, bearing after doing in air 3 hours it calcined with 700 °C, obtained oxidation catalyst. It filled up said oxidation catalyst 4 cc in reaction tube (internal diameter 14 mm), circulation it obtained in the said reaction tube with catalyst layer outlet gas which is obtained with Test Example 4, as 500 °C. As a result, temperature of oxidation catalyst layer outlet reached to 540 °C, but as for the methane concentration in said catalyst layer outlet gas with 90 ppm, other hydrocarbon, as for the carbon monoxide and hydrogen detection so.

[0035]

[Effects of the Invention] Due to this invention with co-ze nee sy on system, Concentrating hydrocarbon of carbon number 3 or greater in fuel natural gas, as reductant to use, In addition because selective reducing catalyst where oxidation hydrolysis reaction of hydrocarbon is not obstructed with moisture is used, efficiently be able to store NO<sub>x</sub> in exhaust gas, in addition like conventional ammonia denitration method when it is not necessary not to use toxic gas, to possess these separate reductant, furthermore NO<sub>x</sub> countermeasure doing with decrease of electricity generating efficiency in comparison can be held down to trace. Therefore, according to this invention, NO<sub>x</sub> effluent amount it is little, driving where electricity generating efficiency is high becomes possible.

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のシステムの一例を示す概略図で、ガスタービンコージェネレーションシステムに適用した例を示す。

【図 2】本発明のシステムの一例を示す概略図で、希薄燃焼ガスエンジンコージェネレーションシステムに適用した例を示す。

## 【符号の説明】

- 1 燃料圧縮器
- 2 空気圧縮器
- 3 膨張タービン
- 4 発電機
- 5 燃焼器
- 6 選択還元触媒層
- 7 酸化触媒層
- 8 熱交換器
- 9 燃料天然ガス
- 10 空気
- 11、12 吸着塔
- 13 燃料バッファータンク
- 14 リッチガスバッファータンク
- 15 排気
- 16 エンジン
- 17 ミキサー
- 18 燃料膨張タービン

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

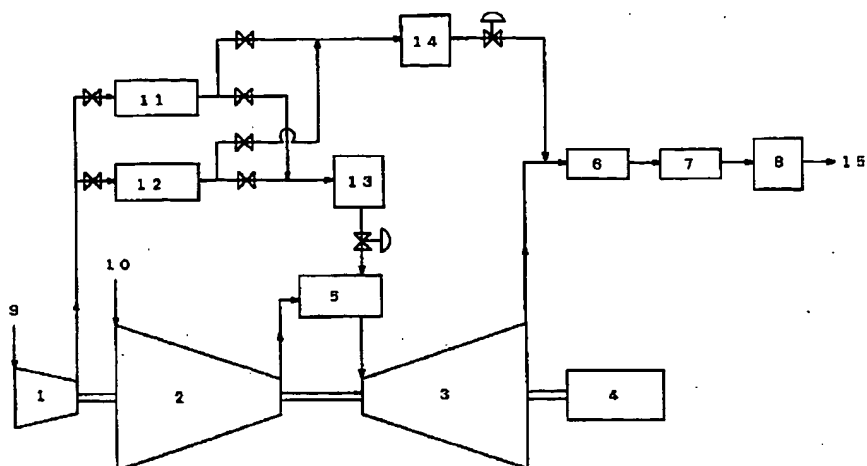
[Figure 1] With conceptual diagram which shows one example of system of this invention, the example which is applied to gas turbine co-ジェネ reesi ょん system is shown.

[Figure 2] With conceptual diagram which shows one example of system of this invention, the example which is applied to dilute combustion gas engine co-ジェネ reesi ょん system is shown.

## [Explanation of Reference Signs in Drawings]

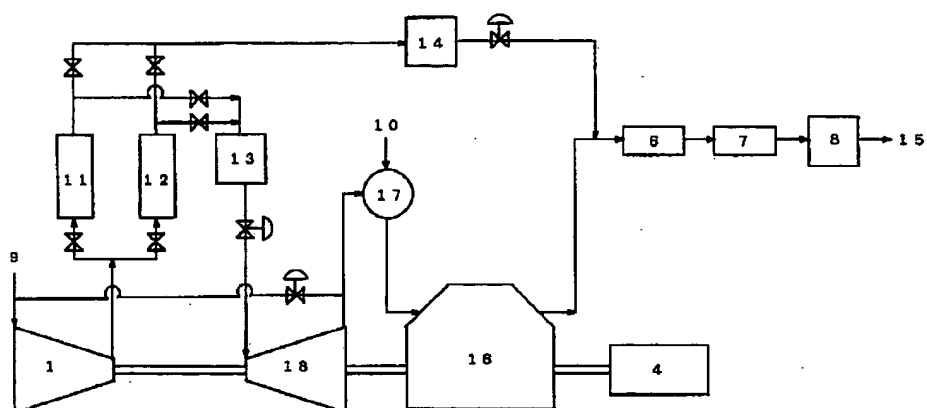
- 1 fuel pressure shrinkage vessel
- 2 air compressor
- 3 expansion turbine
- 4 electric generator
- 5 combustor
- 6 selective reducing catalyst layer
- 7 oxidation catalyst layer
- 8 heat exchanger
- 9 fuel natural gas
- 10 air
- 11 and 12 adsorption column
- 13 fuel buffer tank
- 14 rich gas buffer tank
- 15 exhaust
- 16 engine
- 17 mixer
- 18 fuel expansion turbine

【図 1】



[Figure 1]

【圖 2】



[Figure 2]